

51

Int. Cl.:

A 01 n, 9/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

45 I, 9/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1952 451

Aktenzeichen: P 19 52 451.7

Anmeldetag: 17. Oktober 1969

Offenlegungstag: 30. April 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 18. Oktober 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 768919

54

Bezeichnung: Anwendungsverfahren für neue Algicide

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Arizona Chemical Company, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Maas, Dr. I. M.; Pfeiffer, Dr. W. G.; Voithenleitner, Dr. F.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Sheers, Edward Helmut, Flushing, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1952451

ORIGINAL INSPECTED

© 4.70 009 818 1867

5110

1952451

PATENTANWÄLTE
DR. I. MAAS
DR. W. PFEIFFER
DR. F. VOITHENLEITNER
8 MÜNCHEN 23
UNGERERSTR. 25 - TEL. 39 02 36

22 165

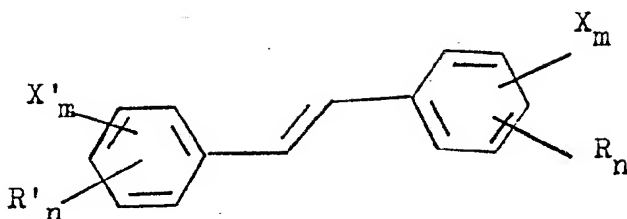
Arizona Chemical Company, New York, N. Y., V.St.A.
=====

Anwendungsverfahren für neue Algicide
=====

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen in natürlichen Wasservorkommen, Schwimmbecken, Wasserzieranlagen, Industrieverfahrenswasser, Industrie- und Gemeindeabwässern und dergleichen. Insbesondere betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung des Wachstums oder zur Ausrottung von Algen und anderen Mikroorganismen mit schädlicher Wirkung auf Industriewassersysteme.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Wasser, das normalerweise von Mikroorganismen und besonders von Algen befallen wird, durch Zusatz von kleinen, aber wirksamen Mengen von Transstilbenen der Formel

009818/1867



worin R und R' Hydroxygruppen, X und X' Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkylreste, Alkoxygruppen, Arylreste, Aryloxygruppen, Carboxygruppen, Nitrogruppen, Sulfongruppen oder andere organische Gruppen; n eine Zahl von 1 bis 2 und m eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Summe der Zahlen n den Wert 2 nicht überschreitet, von einem solchen Befall befreit oder auf ein Ausmaß des Befalls innerhalb angemessener Grenzen eingestellt werden kann.

Typische Verbindungen dieser Art sind beispielsweise trans-3,3'-Dihydroxystilben, trans-3,5-Dihydroxystilben, trans-3-Hydroxy-5-methoxystilben, trans-3-Methoxy-5-hydroxystilben, trans-3,5-Dihydroxy-3'-methoxystilben, trans-3,4-Dihydroxystilben, trans-3-Hydroxy-4-methoxystilben, trans-3-Methoxy-4-hydroxystilben und deren alkylierte, carboxylierte, halogenierte oder durch andere chemische Gruppen modifizierte Derivate. Diese Mittel können einzeln, in Mischungen aus zwei oder mehr Verbindungen oder in Form von Zubereitungen angewandt werden, in denen sie gelöst, emulgiert, auf Trägern adsorbiert oder in anderer bekannter Weise enthalten sind. Sie können verwendet werden, um einen Befall durch Mikroorganismen zu verhindern, das Wachstum solcher Mikroorganismen zu hemmen oder die Mikroorganismen teilweise oder vollständig auszurotten.

Einige dieser aromatischen Stilbene kommen in der Natur vor, während andere synthetisch hergestellte chemische Produkte oder auf chemischem Wege erzeugte Derivate der natürlich vorkommenden Verbindungen sind. Trans-3,5-Dihydroxystilben und sein Mono- und Dimethyläther wurden beispielsweise in Extrakten aus dem Kernholz der Species Pinus nachgewiesen. Zahlreiche substituierte Stilbene sind in den USA-Patentschriften 3 232 995, 2 878 291 und 2 914 570 angegeben.

Im Gegensatz zu der Wirkung vieler anderer Verbindungen, die sich durch ausgeprägte biocide Aktivität gegen eine bestimmte Mikroorganismenart auszeichnen, sind die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen wegen ihres breiten biociden Wirkungsspektrums bemerkenswert und zeigen ein hohes Maß an Toxizität gegen viele deutlich verschiedene und nicht miteinander verwandte Mikroorganismen wie Algen, Pilze und Bakterien, zum Beispiel Bakterien der Species Aerobacter, Bacillus und Pseudomonas; Pilze der Species Penicillium und Aerobacter und Algen der Species Ankistrodesmus, Anacystis, Gloeotrichia, Melosira und Chlamydomonas. Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen sind in Konzentrationen von 1 Teil pro Milliarde bis etwa 200 Teilen pro Million wirksam.

Die erfindungsgemäß verwendeten Stilbene können selbstverständlich entweder allein oder als Wirkstoffe in geeigneten Zubereitungen angewandt werden. Wenn beispielsweise große Wasseroberflächen zu behandeln sind, wird vorzugsweise eine verdünnte Lösung in einem geeigneten wasserlöslichen Lösungsmittel, zum Beispiel Methanol, Ethanol oder 2-Propanol, aufgebracht. Eine solche Lösung kann auf die zu behandelnde Oberfläche aufgesprüht werden. Alternativ kann eine wässrige Emulsion verwendet werden.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

B e i s p i e l 1

Es werden 5 frisch von der Algenkultursammlung der Universität Indiana erhaltene Algenmonokulturen verwendet, nämlich *Ankistrodesmus arcuatus*, *Chlamydomonas gigantea*, *Melosira varians*, *Anacystis aeruginosa* und *Gleotrichia echinulata*. Für jede Species wird ein Kontrollversuch durchgeführt. Das Wachstum der Algenarten wird in zwei Verdünnungen, 1 : 1000 und 1 : 1 000 000, untersucht. In jeden Kolben, der 200 ml Medium und eine bestimmte Algenart enthält, wird entsprechend verdünntes trans-3,5-Dihydroxystilben gegeben. Für *Ankistrodesmus arcuatus* und *Chlamydomonas gigantea* wird Bristol-Medium, für *Melosira varians* Kopp-Medium und für die anderen Arten ASM-Medium verwendet. Die Kolben werden auf eine Drehschüttleinrichtung gestellt und mit Gro-Lux Fluoreszenzröhren beleuchtet, wobei auf 10 Stunden Licht 14 Stunden Dunkelheit folgen. Eine Woche lang werden täglich Turbiditätsmessungen an aus jedem Kolben entnommenen Proben durchgeführt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Der Dichte des Kontrollkolbens für jede Kultur an jedem Tag wird der Wert 100 % zugeordnet. Für jede der drei Konzentrationen wird der Prozentwert, bezogen auf die Kontrolle, angegeben.

In der Tabelle ist für jede Kultur die tägliche Farbänderung angegeben.

BAD ORIGINAL

Bei 1000-facher Verdünnung wird durch trans-3,5-Dihydroxystilben *Ankistrodesmus* vollständig in 3 Tagen, *Gloeotrichia* in 4 Tagen und *Anacystis* in 3 Tagen abgetötet. Nach einer Woche ist *Melosira* auf 3 % und *Chlamydomonas* auf 20 %, bezogen auf die Kontrolle, vermindert.

Mit trans-3,5-Dihydroxystilben wird bei einer Verdünnung von 10^6 eine Verminderung von mehr als 50 % für jede Algenspecies mit Ausnahme von *Gloeotrichia* nach einer Zeit von 7 Tagen erzielt.

Daraus geht die Wirksamkeit der Verbindung gegen schwer zu bekämpfende Algenspecies hervor.

TabelleLichtdurchlässigkeit in Bezug auf Kontrolle, %Verdünnungen

Tage	10^3	10^6	10^9
------	--------	--------	--------

Ankistrodesmus

1	20	50	70
2	15	35	50
3	5	30	40
4	0	30	40
5	0	20	40
6	0	20	35
7	0	20	35

Anacystis

1	30	60	70
2	20	40	65
3	15	30	60
4	0	30	55
5	0	25	50
6	0	20	40
7	0	20	35

Melosira

1	40	70	80
2	35	65	75
3	25	60	75
4	15	60	70
5	10	55	70
6	10	50	65
7	3	50	60

Verdünnungen

Tage	10^3	10^6	10^9
------	--------	--------	--------

Gloeotrichia

1	15	80	85
2	10	80	80
3	10	75	80
4	5	70	75
5	0	70	75
6	0	70	75
7	0	70	75

Chlamydomonas

1	50	60	70
2	40	55	65
3	35	50	65
4	30	45	60
5	25	45	55
6	25	40	55
7	20	40	50

Ma

1952451

- 7 -

Beispiel 2

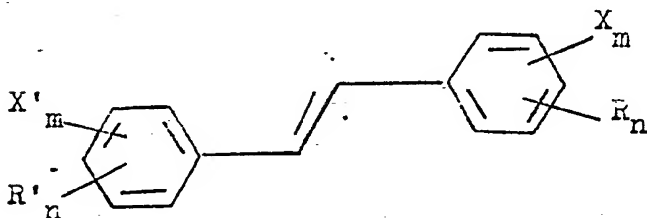
Nach praktisch dem gleichen Prüfverfahren, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, wird mit den anderen angegebenen Versuchsungen bei praktisch dem gleichen Wirkstoffmengen eine Bekämpfung des Algenwachstums erzielt.

009818/1867

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Ausrottung und Wachstumshemmung von Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mikroorganismen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung



behandelt, worin R und R' Hydroxygruppen; X und X' Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkylreste, Alkoxygruppen, Arylreste, Aryloxygruppen, Carboxygruppen, Nitrogruppen oder Sulfongruppen, n eine Zahl von 1 bis 2 mit der Maßgabe, daß die Summe der Zahlen n den Wert 2 nicht überschreitet, und m eine Zahl von 0 bis 5 bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung in einer Menge von etwa 1 bis 200 Teilen pro Million in einem inerten Verdünnungsmittel anwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man trans-3,5-Dihydroxystilben verwendet.

BAD ORIGINAL

4. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die in Anspruch 1 definierte Verbindung in Kombination mit einem inerten Träger enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Träger aus einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel besteht.
6. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Träger aus einem festen Trägerstoff besteht.